

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-220266

(43)Date of publication of application : 27.09.1991

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08F 38/00  
C08G 61/12  
C08K 3/00  
H01B 1/12

(21)Application number : 02-015819

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 25.01.1990

(72)Inventor : SOGA SANEMORI  
KISHIMOTO YOSHIO  
SONODA NOBUO

## (54) CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION

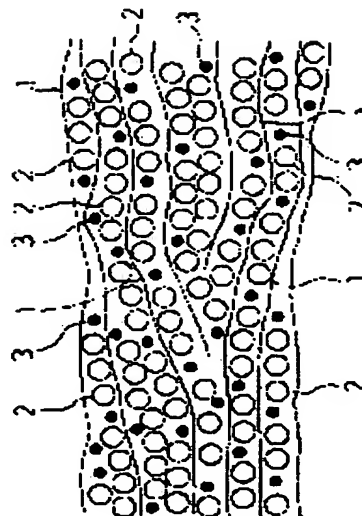
(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title compsn. being easily doped homogeneously with a dopant and giving a doped article from which the dopant can be easily removed by dispersing a solvent contg. a plasticizer capable of dissolving the dopant in a polymer having a long,  $\pi$  electron-conjugated main chain.

CONSTITUTION: The title compsn. is prepd. by dispersing a solvent 2 contg. a plasticizer capable of dissolving a dopant (e.g. a phthalic ester or a phosphoric ester) and a dopant 3 giving an electron conductivity (e.g.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , or  $\text{SO}_4^{2-}$  as an electron acceptor, and  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$  as an electron donor) in a polymer 1 having a long,  $\pi$  electron-conjugated main chain (e.g. polyacetylene or polypyrrole). The plasticizer penetrates

into the gap between the polymer molecules 1, 1, converts strong bonds between the polymer molecules 1, 1 into weak bonds between the polymer and the plasticizer molecule, and acts as a lubricant between the polymer molecules 1, 1. The

dopant 3 dissolves in the plasticizer layer formed between the polymer molecules 1, 1 and disperses homogeneously in the polymer. Since the polymer molecule 1 is covered with the plasticizer layer, the dopant can be easily removed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-74345

(24)(44)公告日 平成6年(1994)9月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 K 3/00	K A A	7242-4 J		
C 0 8 F 38/00	M P U	8416-4 J		
C 0 8 G 61/12	N L J	8215-4 J		
C 0 8 K 5/00	K A J	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00	L S Y	7242-4 J		

請求項の数5(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平2-15819	(71)出願人	999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成2年(1990)1月25日	(72)発明者	曾我 眞守 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(65)公開番号	特開平3-220266	(72)発明者	岸本 良雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(43)公開日	平成3年(1991)9月27日	(72)発明者	園田 信雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石原 勝
		審査官	谷口 浩行

(54)【発明の名称】 導電性高分子組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントとドーバント可溶性の可塑材を含む溶解材とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする導電性高分子組成物。

【請求項2】可塑材が、フタル酸エステル、磷酸エステル、ポリエステルのうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1記載の導電性高分子組成物。

【請求項3】ドーバントが、 $SbF_6^-$ イオンより小さい半径のイオンよりなることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子組成物。

【請求項4】長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントと、粒径が10~1000nmである微粒子とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする導電性高分子組成物。

2

【請求項5】微粒子が、金属酸化物であることを特徴とする請求項4記載の導電性高分子組成物。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は $\pi$ 電子共役系の導電性高分子組成物に関するものである。

従来の技術

$\pi$ 共役系高分子に電子受容性化合物もしくは電子供与性化合物をドーピングすることにより導電率が8桁以上上昇し、半導体領域から金属領域に近い導電性を示すことが知られている。その代表的なものとして、ポリアセチレンにハロゲンをドーブしたものが知られている(C.K. Chang et al, Phys. Rev. Lett., 39 (1977) 1098.)。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、従来の導電性高分子組成物はドーバント

10

が均一にドーブされていないため、導電率にバラツキがあったり、一旦ドーバントがドーブされると脱ドーブされにくいという欠点がある。

課題を解決するための手段

第1発明の導電性高分子組成物は、長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントとドーバント可溶性の可塑性を含む溶解材とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする。

第2発明の導電性高分子組成物は、長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントと粒径が10~1000nmである微粒子とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする。

作用

第1発明によれば、長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子にドーバント可溶性の可塑性を含む溶解材を分散させることにより、前記高分子の可塑性を高めることができる。この結果、ドーバントは前記高分子鎖間に形成された可塑性層を通して前記高分子に均一に分散し易くなる。又ドーバントは可塑性層に溶解するので、脱ドーバントもし易くなる。

第2発明によれば、微粒子により高分子鎖間に隙間を形成することができる。この結果、ドーバントは前記隙間を通して高分子に均一に分散し易くなる。又脱ドーブもし易くなる。

実施例

第1発明の導電性高分子組成物は、第1図に示すように、 $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子にドーバント可溶性の可塑性を含む溶解材2と電子伝導性を付与するドーバント3とが分散された構造を有する。可塑性が高分子1、1間に入込み、高分子1、1間の強い結合が高分子1と可塑性分子との結合になり、従って強い結合がゆるめられ、可塑性があたかも高分子1、1間で潤滑油のような働きをする。ドーバント3はこのような高分子1、1間に形成された可塑性層に溶解するので、高分子に均一に分散できるようになる。又高分子1のまわりが可塑性層で覆われているので、電気化学的、化学的あるいは物理的な作用によって脱ドーブすると、ドーバントが従来の導電性高分子組成物に比べて抜け易くなる。

高分子1としては、化学重合又は電解重合（陽極酸化重合、陰極酸化重合）によって合成されるもので、具体的にはポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンサルファイド、ポリアニリン、及び夫々の誘導体などを用いる。

溶解材2としては、通常の高分子可塑性及び高沸点溶剤が有効であり、なかでもフタル酸エステル、磷酸エステル、ポリエステル系などの可塑性が特に有効である。

ドーバント3としては、易動性を考慮するとイオン半径の小さいものが好ましく、少なくとも $\text{SbF}_6^-$ イオンより小さいものが良い。具体的には、電子受容体としてハロゲン（ $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ ）、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{Sb}$

$\text{F}_6^-$ が挙げられる。又電子供与体としてはナトリウム、カリウム、セシウムなどが挙げられる。

第2発明の導電性高分子組成物は、第2図に示すように、 $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に粒径が10~1000nmの微粒子5を分散させることにより、高分子4、4間に隙間が形成される。この結果、ドーバント6の前記隙間を通して高分子に均一に分散し易くなる。従って脱ドーブもし易くなる。

微粒子5は高分子4、4間のスペーサの役割をするので、その粒径は10~1000nm程度が良い。10nm以下では小さ過ぎてスペーサとして働かず、1000nm以上では大き過ぎて高分子4、4間に隙間を形成することが困難である。

微粒子5としては、例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ などの金属酸化物が挙げられる。

以下、本発明の具体的な実施例1~6とその比較例1~5について説明する。

（実施例1）

チオフェン0.2Mと過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム0.02Mと、溶解剤フタル酸ジ-2-エチルヘキシル0.2Mとを含んだニトロベンゼン溶液300mlをガラス容器に入れて5℃に保ち、ITOガラス電極（50×70mm）を用い、2mA/cm<sup>2</sup>で20分間電解酸化重合し、陽極上に $\text{ClO}_4^-$ イオンがドーブされた重合体フィルムを得た。

その後メタノール洗浄し、真空乾燥して厚さ約10 $\mu\text{m}$ のポリチオフェンフィルムを得た。このフィルムを導電率測定用として10枚切り取り、20×20mmの大きさのフィルムを脱ドーブ用に1枚切取った。

（実施例2）

アルゴン雰囲気下でクメン1.8ml、トリ-n-オクチルアルミニウム4.5ml（0.01mol）、テトラ-n-ブチルタネート1.7ml（0.005mol）を混合して調整した触媒溶液を120℃で2時間加熱した後、4mlを重合容器に入れ、真空ポンプで容器中のアルゴン及びクメンを除去し、重合容器を回転させながら触媒溶液をガラス内壁に塗布した。重合容器内の圧力が10<sup>-2</sup>Torr以下に下がった後、この重合容器全体をドライアイス-エタノール混合冷媒で-78℃に冷却し、この温度に保ちながらアセチレンガスをこの重合容器に導入した。そのときのガス圧は約600Torrとなるようガス量を調整した。アセチレンガスの導入と同時に溶液表面及び容器内壁で重合が起こり、ポリアセチレンフィルムの生成が見られた。4時間そのまま反応を続けてアセチレンガスを除き、重合容器内をアルゴン雰囲気に戻した。アルゴン雰囲気下でポリアセチレンフィルムをトルエンで洗浄した。洗浄は溶媒に触媒の色（黒褐色）が着かなくなるまで繰返した。

この結果、厚さ約8 $\mu\text{m}$ のポリアセチレンフィルムが得られた。

得られたポリアセチレンを50×50mmに切り取り、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに1時間浸漬した。フィルム表

面に付着したフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをトルエンで洗浄した後、アルゴン雰囲気下でアルゴンを吹付けながら乾燥させた。このフィルムを気相中でヨウ素ドーブした。

このフィルムから2×20mmの大きさの導電率測定用フィルムとして10枚切り取り、20×20mmの大きさの脱ドーブ用フィルムを1枚切り取った。

#### (実施例3)

有機合成法〔Synthetic Metals, 26 (1988) 267〕により3-ヘキシルチオフェンを用いてポリ(3-ヘキシル)チオフェンを合成した。得られたポリ(3-ヘキシル)チオフェン1gと溶解剤プロピレンアジベート0.5gとをクロロホルム100mlに溶解した。この溶液5mlを直径8cmのシャーレに入れてクロロホルムを自然蒸発させることにより、厚さ約10μmのポリ(3-ヘキシル)チオフェンフィルムを得た。

このフィルムを気相中でヨウ素ドーブして得られたフィルムから、実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (実施例4)

ピロール0.2M、ヘキサフルオロアンチモンのテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩0.02M、溶解剤リン酸トリクレジル0.2Mを含んだプロピレンカーボネート溶液300mlをガラス容器に入れて5℃に保ち、ITOガラス電極(50×70mm)を用い、2mA/cm<sup>2</sup>で20分間電解酸化重合し、陽極上にBF<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンがドーブされた重合体フィルムを得た。

その後メタノール洗浄し、真空乾燥して厚さ約10μmのポリピロールフィルムを得た。このフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (実施例5)

0.2Mピロール水溶液に0.02MのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加え、それに200mg/lのTiO<sub>2</sub>粉末をけん濁した後静置して、2mA/cm<sup>2</sup>で20分間電解酸化重合した。TiO<sub>2</sub>(平均粒径100nm)はアエロジル社製を用いた。陽極上に厚さ約12μmのTiO<sub>2</sub>を取込んだポリピロールフィルムが得られた。

このフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (実施例6)

実施例3で得られたポリ(3-ヘキシル)チオフェン1gを溶解させたクロロホルム溶液100mlにSiO<sub>2</sub>粉末(平均粒径100nm)をけん濁させた。この溶液5mlを直径8cmのシャーレに入れてクロロホルムを自然蒸発させることにより、厚さ約12μmのポリ(3-ヘキシル)チオフェンフィルムを得た。

このフィルムを気相中でヨウ素ドーブして、実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (比較例1)

実施例1において溶解剤フタル酸ジ-2-エチルヘキシ

ルを含まない溶液でチオフェンを電解酸化重合し、ポリチオフェンフィルムを得た。

このフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (比較例2)

実施例2で重合したポリアセチレンを、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに浸漬せずにヨウ素ドーブした。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (比較例3)

実施例3において合成したポリ(3-ヘキシル)チオフェンに溶解剤プロピレンアジベートを加えず、クロロホルム溶液からフィルムを作った。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (比較例4)

実施例4において、溶解剤リン酸トリクレジルを含まない溶液からポリピロールを電解酸化重合した。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

#### (比較例5)

実施例5において、TiO<sub>2</sub>粉末を含まない溶液からポリピロールを電解酸化重合した。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切り取った。

以上のようにして得た実施例1～6、比較例1～5の各資料の導電率を四端子法で測定した結果を、第1表に示す。

第 1 表

	ポリマー	導電率
実施例 1	ポリチオフェン	20±2
// 2	ポリアセチレン	1200±100
// 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	30±3
// 4	ポリピロール	40±4
// 5	ポリピロール	50±5
// 6	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	20±2
比較例 1	ポリチオフェン	10±5
// 2	ポリアセチレン	800±300
// 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	20±10
// 4	ポリピロール	30±15
// 5	ポリピロール	20±10

(但し、導電率：S/cm)

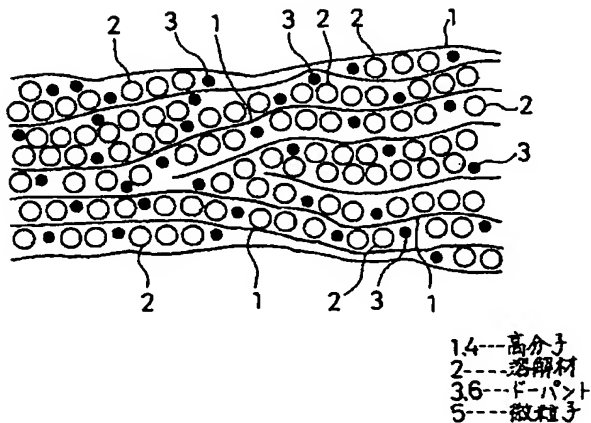
第1表から明らかなように、比較1～5の導電率はバラツキが50%であったが、実施例1～6の導電率はバラツキが10%以内でドーバントが均一に分散されているのが分かる。

次に、実施例1～6及び比較例1～5の脱ドーブ用フィルムを、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム0.02Mを含んだプロピレンカーボネート溶液中で2mA/cm<sup>2</sup>で電解還元して脱ドーブした。脱ドーブしたフィルムをメタノールで洗浄した後、真空乾燥してドーバント濃度を元素分析により調べた結果を、第2表に示す。

第2表

	ポリマー	ドーバント数
実施例1	ポリチオフェン	0.0010
// 2	ポリアセチレン	0.0008
// 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	0.0009
// 4	ポリピロール	0.0009
// 5	ポリピロール	0.0008
// 6	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	0.0009
比較例1	ポリチオフェン	0.0100
// 2	ポリアセチレン	0.0095
// 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	0.0085

【第1図】



\*

	ポリマー	ドーバント数
// 4	ポリピロール	0.0100
// 5	ポリピロール	0.0090

(但し、ドーバント数：モノマー1単位当り)

第2表から明らかなように、比較例1～5は脱ドーブ後においても、モノマー1単位当り略0.01個のドーバントが含まれていたが、実施例1～6では0.001以下で脱ドーブされ易いことが分かる。

発明の効果

本発明によれば、従来例に比べてドーバントが均一にドーブされ易く、又脱ドーブされ易い導電性高分子組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

第1図は第1発明の実施例を示す概念図、第2図は第2発明の実施例を示す概略図である。

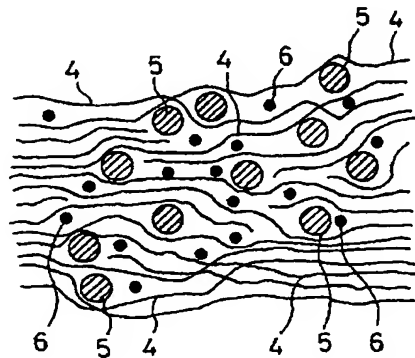
1、4……高分子

2……溶解材

3、6……ドーバント

5……微粒子

【第2図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

H01B 1/12

識別記号

庁内整理番号

Z 7244-5G

F I

技術表示箇所

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-220266

⑬ Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月27日

C 08 L 101/00  
C 08 F 38/00  
C 08 G 61/12  
C 08 K 3/00  
H 01 B 1/12

K A A 8016-4 J  
M P U 8416-4 J  
N L J 8215-4 J  
Z 7244-5 G

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 導電性高分子組成物

⑯ 特 願 平2-15819

⑰ 出 願 平2(1990)1月25日

⑱ 発 明 者 曾 我 眞 守 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑱ 発 明 者 岸 本 良 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑱ 発 明 者 國 田 信 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 石 原 勝

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性高分子組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントとドーバント可溶性の可塑性材料を含む溶解材とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする導電性高分子組成物。
- (2) 可塑性材料が、フタル酸エステル、隣酸エステル、ポリエステルのうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1記載の導電性高分子組成物。
- (3) ドーバントが、 $SbF_6^-$ イオンより小さい半径のイオンよりなることを特徴とする請求項1記載の導電性高分子組成物。
- (4) 長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントと、粒径が10～1000nmである微粒子とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする導電

性高分子組成物。

- (5) 微粒子が、金属酸化物であることを特徴とする請求項4記載の導電性高分子組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は $\pi$ 電子共役系の導電性高分子組成物に関するものである。

従来の技術

$\pi$ 共役系高分子に電子受容性化合物もしくは電子供与性化合物をドーピングすることにより導電率が8桁以上上昇し、半導体領域から金属領域に近い導電性を示すことが知られている。その代表的なものとして、ポリアセチレンにハロゲンをドーブしたものが知られている (C.K. Chang et al, Phys. Rev. Lett., 39(1977)1098.)。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、従来の導電性高分子組成物はドーバントが均一にドーブされていないため、導電率にバラツキがあったり、一旦ドーバント

がドーブされると脱ドーブされにくいという欠点がある。

#### 課題を解決するための手段

第1発明の導電性高分子組成物は、長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントとドーバント可溶性の可塑材を含む溶解材とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする。

第2発明の導電性高分子組成物は、長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に、電子伝導性を付与するドーバントと粒径が10~1000nmである微粒子とを分散させてなる易動性ドーバントを有することを特徴とする。

#### 作用

第1発明によれば、長い $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子にドーバント可溶性の可塑材を含む溶解材を分散させることにより、前記高分子の可塑性を高めることができる。この結果、ドーバントは前記高分子鎖間に形成された可塑材層を通して前記高分子に均一に分散し易くなる。又

ドーバントは可塑材層に溶解するので、脱ドーブもし易くなる。

第2発明によれば、微粒子により高分子鎖間に隙間を形成することができる。この結果、ドーバントは前記隙間を通して高分子に均一に分散し易くなる。又脱ドーブもし易くなる。

#### 実施例

第1発明の導電性高分子組成物は、第1図に示すように、 $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子にドーバント可溶性の可塑材を含む溶解材2と電子伝導性を付与するドーバント3とが分散された構造を有する。可塑材が高分子1、1間に入込み、高分子1、1間の強い結合が高分子1と可塑材分子との結合になり、従って強い結合がゆるめられ、可塑材があたかも高分子1、1間で潤滑油のような働きをする。ドーバント3はこのように高分子1、1間に形成された可塑材層に溶解するので、高分子に均一に分散できるようになる。又高分子1のまわりが可塑材層で覆われているので、電気化学的、化学的あるいは

物理的な作用によって脱ドーブすると、ドーバントが従来の導電性高分子組成物に比べて抜け易くなる。

高分子1としては、化学重合又は電解重合(陽極酸化重合、陰極酸化重合)によって合成されるもので、具体的にはポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンサルファイド、ポリアニリン、及び夫々の誘導体などを用いる。

溶解材2としては、通常の高分子可塑材及び高沸点溶材が有効であり、なかでもフタル酸エステル、磷酸エステル、ポリエステル系などの可塑材が特に有効である。

ドーバント3としては、易動性を考慮するとイオン半径の小さいものが好ましく、少なくとも $\text{SbF}_6^-$ イオンより小さいものが良い。具体的には、電子受容体としてハロゲン( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ )、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ が挙げられる。又電子供与体としてはナトリウム、カリウム、セシウムなどが挙

げられる。

第2発明の導電性高分子組成物は、第2図に示すように、 $\pi$ 電子共役主鎖を持つ高分子に粒径が10~1000nmの微粒子5を分散させることにより、高分子4、4間に隙間が形成される。この結果、ドーバント6は前記隙間を通して高分子に均一に分散し易くなる。従って脱ドーブもし易くなる。

微粒子5は高分子4、4間のスペーサの役割をするので、その粒径は10~1000nm程度が良い。10nm以下では小さ過ぎてスペーサとして働かず、1000nm以上では大き過ぎて高分子4、4間に隙間を形成することが困難である。

微粒子5としては、例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの金属酸化物が挙げられる。

以下、本発明の具体的な実施例1~6とその比較例1~5について説明する。

#### (実施例1)

チオフェン0.2Mと、過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム0.02Mと、溶解剤フタル酸ジ

-2- エチルヘキシル0.2 Mとを含んだニトロベンゼン溶液 300mlをガラス容器に入れて5℃に保ち、ITOガラス電極(50×70mm)を用い、 $2 \text{ mA/cm}^2$ で20分間電解酸化重合し、陽極上に $\text{ClO}_2^-$ イオンがドーブされた重合体フィルムを得た。

その後メタノール洗浄し、真空乾燥して厚さ約 $10 \mu\text{m}$ のポリチオフェンフィルムを得た。このフィルムを導電率測定用として10枚切り取り、 $20 \times 20 \text{ mm}$ の大きさのフィルムを脱ドーブ用に1枚切取った。

#### (実施例2)

アルゴン雰囲気下でクメン1.8 ml、トリ-n-オクチルアルミニウム4.5 ml (0.01 mol)、テトラ-n-ブチルチタネート1.7 ml (0.005 mol)を混合して調整した触媒溶液を120℃で2時間加熱した後、4 mlを重合容器に入れ、真空ポンプで容器中のアルゴン及びクメンを除去し、重合容器を回転させながら触媒溶液をガラス内壁に塗布した。重合容器内の圧力が $10^{-2} \text{ Torr}$ 以下

た。

このフィルムから $2 \times 20 \text{ mm}$ の大きさの導電率測定用フィルムとして10枚切り取り、 $20 \times 20 \text{ mm}$ の大きさの脱ドーブ用フィルムを1枚切取った。

#### (実施例3)

有機合成法 (Synthetic Metals, 26(1988)267) により3-ヘキシルチオフェンを用いてポリ(3-ヘキシル)チオフェンを合成した。得られたポリ(3-ヘキシル)チオフェン1 gと溶解剤プロピレンアジベート0.5 gとをクロロホルム100mlに溶解した。この溶液5 mlを直径8 cmのシャーレに入れてクロロホルムを自然蒸発させることにより、厚さ約 $10 \mu\text{m}$ のポリ(3-ヘキシル)チオフェンフィルムを得た。

このフィルムを気相中でヨウ素ドーブして得られたフィルムから、実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取った。

#### (実施例4)

ピロール0.2 M、ヘキサフルオロアンチモン

に下がった後、この重合容器全体をドライアイス-エタノール混合冷媒で $-78^\circ\text{C}$ に冷却し、この温度に保ちながらアセチレンガスをこの重合容器に導入した。そのときのガス圧は約600 Torrとなるようガス量を調整した。アセチレンガスの導入と同時に溶液表面及び容器内壁で重合が起こり、ポリアセチレンフィルムの生成が見られた。4時間そのまま反応を続けてアセチレンガスを除き、重合容器内をアルゴン雰囲気に戻した。アルゴン雰囲気下でポリアセチレンフィルムをトルエンで洗浄した。洗浄は溶媒に触媒の色(黒褐色)が着かなくなるまで繰返した。

この結果、厚さ約 $8 \mu\text{m}$ のポリアセチレンフィルムが得られた。

得られたポリアセチレンを $50 \times 50 \text{ mm}$ に切り取り、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに1時間浸漬した。フィルム表面に付着したフタル酸ジ-2-エチルヘキシルをトルエンで洗浄した後、アルゴン雰囲気下でアルゴンを吹付けながら乾燥させた。このフィルムを気相中でヨウ素ドーブし

のテトラ-n-ブチルアンモニウム塩0.02 M、溶解剤リン酸トリクレジル0.2 Mとを含んだプロピレンカーボネート溶液 300mlをガラス容器に入れて5℃に保ち、ITOガラス電極(50×70mm)を用い、 $2 \text{ mA/cm}^2$ で20分間電解酸化重合し、陽極上に $\text{BF}_4^-$ イオンがドーブされた重合体フィルムを得た。

その後メタノール洗浄し、真空乾燥して厚さ約 $10 \mu\text{m}$ のポリピロールフィルムを得た。このフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取った。

#### (実施例5)

0.2 Mピロール水溶液に0.02 Mの $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を加え、それに200 mg/lの $\text{TiO}_2$ 粉末をけん濁した後静置して $2 \text{ mA/cm}^2$ で20分間電解酸化重合した。 $\text{TiO}_2$ (平均粒径100nm)はアエロジル社製を用いた。陽極上に厚さ約 $12 \mu\text{m}$ の $\text{TiO}_2$ を取込んだポリピロールフィルムが得られた。

このフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取っ



た。

(実施例6)

実施例3で得られたポリ(3-ヘキシル)チオフェン1gを溶解させたクロロホルム溶液100mlにSiO<sub>2</sub>粉末(平均粒径100nm)をけん面させた。この溶液5mlを直径8cmのシャーレに入れてクロロホルムを自然蒸発させることにより、厚さ約12μmのポリ(3-ヘキシル)チオフェンフィルムを得た。

このフィルムを気相中でヨウ素ドーブして、実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取った。

(比較例1)

実施例1において溶解剤フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを含まない溶液でチオフェンを電解酸化重合し、ポリチオフェンフィルムを得た。

このフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取った。

(比較例2)

取った。

(比較例5)

実施例5において、TiO<sub>2</sub>粉末を含まない溶液からポリピロールを電解酸化重合した。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取った。

以上のようにして得た実施例1～6、比較例1～5の各資料の導電率を四端子法で測定した結果を、第1表に示す。

(以下余白)

実施例2で重合したポリアセチレンを、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに浸漬せずにヨウ素ドーブした。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取った。

(比較例3)

実施例3において合成したポリ(3-ヘキシル)チオフェンに溶解剤プロピレンアジペートを加えず、クロロホルム溶液からフィルムを作った。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切取った。

(比較例4)

実施例4において、溶解剤リン酸トリクレジルを含まない溶液からポリピロールを電解酸化重合した。

得られたフィルムから実施例1と同様に導電率測定用フィルム及び脱ドーブ用フィルムを切

第1表

	ポリマー	導電率
実施例1	ポリチオフェン	20±2
" 2	ポリアセチレン	1200±100
" 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	30±3
" 4	ポリピロール	40±4
" 5	ポリピロール	50±5
" 6	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	20±2
比較例1	ポリチオフェン	10±5
" 2	ポリアセチレン	800±300
" 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	20±10
" 4	ポリピロール	30±15
" 5	ポリピロール	20±10

(但し、導電率：S/cm)

第1表から明らかなように、比較例1～5の導電率はバラツキが50%であったが、実施例1～6の導電率はバラツキが10%以内でドーバンが均一に分散されているのが分かる。

次に、実施例1～6及び比較例1～5の脱ドーブ用フィルムを、過塩素酸テトラ-n-ブチル

アンモニウム0.02Mを含んだプロピレンカーボネート溶液中で2mA/cm<sup>2</sup>で電解還元して脱ドーブした。脱ドーブしたフィルムをメタノールで洗浄した後、真空乾燥してドーバント濃度を元素分析により調べた結果を、第2表に示す。

第2表

	ポリマー	ドーバント数
実施例1	ポリチオフェン	0.0010
" 2	ポリアセチレン	0.0008
" 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	0.0009
" 4	ポリピロール	0.0009
" 5	ポリピロール	0.0008
" 6	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	0.0009
比較例1	ポリチオフェン	0.0100
" 2	ポリアセチレン	0.0095
" 3	ポリ(3-ヘキシル)チオフェン	0.0085
" 4	ポリピロール	0.0100
" 5	ポリピロール	0.0090

(但し、ドーバント数：モノマー1単位当り)

第2表から明らかなように、比較例1～5は

脱ドーブ後においても、モノマー1単位当り略0.01個のドーバントが含まれていたが、実施例1～6では0.001以下で脱ドーブされ易いことが分かる。

#### 発明の効果

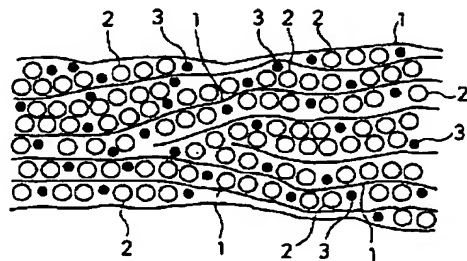
本発明によれば、従来例に比べてドーバントが均一にドーブされ易く、又脱ドーブされ易い導電性高分子組成物を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は第1発明の実施例を示す概念図、第2図は第2発明の実施例を示す概念図である。

- 1、4 ..... 高分子  
2 ..... 溶解材  
3、6 ..... ドーバント  
5 ..... 微粒子

第1図



- 1,4---高分子  
2---溶解材  
3,6---ドーバント  
5---微粒子

第2図

